Über

Kondensationsprodukte des Indens mit Oxalester.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Max Rüdiger

aus Forst i. L.

München im November 1902.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse 1.

Über

Kondensationsprodukte des Indens mit Oxalester.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Max Rüdiger

aus Forst i. L.

München im November 1902.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse 1.

Meiner Mutter in Dankbarkeit gewidmet.

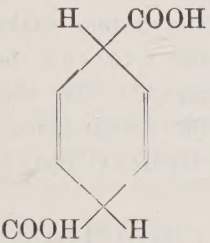
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552320_0119

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Joh. Thiele, unter dessen liebenswürdiger und anregender Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

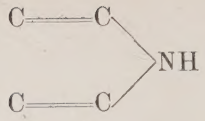
Bereits 1889 hatte v. Baeyer in seiner Untersuchung der Reduktionsprodukte der Terephtalsäure bei Gelegenheit der Δ-2,5-Dihydrophtalsäure [1])



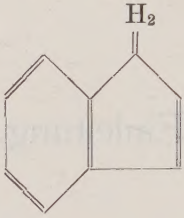
darauf hingewiesen, dafs hier „das mit dem Carboxyl und einem Wasserstoffatom verbundene Kohlenstoffatom aufserdem mit zwei doppelten Bindungen verknüpft ist, welche infolge ihrer negativen Natur dem Wasserstoff eine ähnliche Beweglichkeit verleihen, wie dies beim Acetessigester der Fall ist.“ Indessen wurde dieser Einfluſs der Äthylendoppelbindung auf eine benachbarte Methylengruppe lange übersehen und erst in neuerer Zeit kam man allgemein zu der Erkenntnis, dafs sie sich in dieser Beziehung den negativen Radikalen wie C_6H_5, CO, CN anreiht.

Marckwald [2]) war der erste, welcher die Ursache der schwachen basischen Natur von Verbindungen, welche, wie z. B. das Diphenylamin, die Atomgruppierung

1) Ann. 251, 267.
2) Ber. 28, 1501, Ber. 33, 1504.



enthalten, in dem negativen Charakter der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaare suchte und auf Grund dieser Anschauung in dem analog constituierten Inden



eine erhöhte Beweglichkeit der Methylenwasserstoffatome annahm und bestätigt fand. Er konnte das Inden mit Benzaldehyd condensieren und später nach der Methode von Nef[1]) durch Einwirkung von Halogenalkyl bei Gegenwart von festem Ätzkali alkylieren.

In der Folgezeit stellte Claisen bei seinen Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen[2]) die acidifizierende Wirkung der Gruppe C=C auf ein mit ihr verbundenes Kohlenstoffatom bezw. auf ein an letzterem haftendes Hydroxyl fest, Henrich konnte im Glutaconsäureester[3])

$$COOR—CH_2—CH=CH—COOR$$

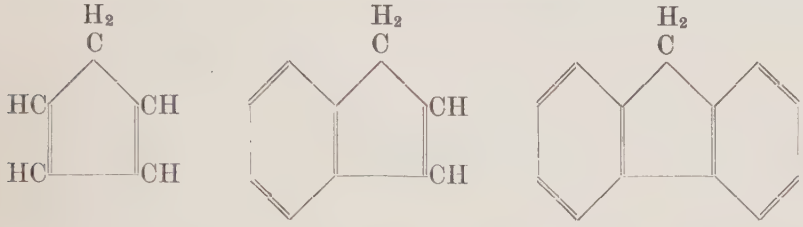
die CH_2-Gruppe mit Jodmethyl und Natriumalkoholat direkt methylieren und Nef verwies in seiner Abhandlung über „Die Chemie des Methylens“[4]) darauf, dafs Wasserstoffatome von Methylengruppen, aufser durch die Gegenwart von negativen Radikalen und Atomen, auch durch die von doppelten und dreifachen Bindungen allgemein an Beweglichkeit gewinnen. Weiter erwähnte Erlenmeyer jun.[5]), dafs doppelt gebundener Kohlenstoff auf die Funktionen der Gruppen OH, NH_2 und NH in analoger Weise einwirkt wie die CO-Gruppe und Thiele erörterte in seiner Abhandlung „Zur Kenntnis der un-

1) Ann. 310, 316.
2) Ann. 297, 15.
3) Ber. 31, 2104.
4) Ann. 298, 218.
5) J. f. pr. Ch. 62, 148.

gesättigten Verbindungen“ [1]) eingehend den Einfluſs von Doppelbindungen auf benachbarte Wasserstoffatome.

Eine systematische Untersuchung der einschlägigen Verhältnisse folgte dann in Thieles [2]) Arbeiten über die Kohlenwasserstoffe, welche die Atomgruppierung

enthalten, das Cyclopentadiën, Inden und Fluoren:



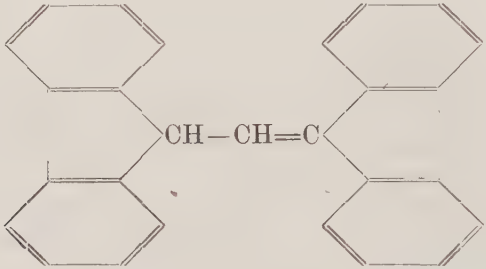
Es ist leicht ersichtlich, daſs die auflockernde Wirkung der Äthylendoppelbindungen sich im Cyclopentadiën, wo sie rein ungesättigten Charakter tragen, am intensivsten zeigen muſs, während sie im Inden, wo eine, und im Fluoren, wo beide in Benzoldoppelbindungen übergegangen sind, stufenweise abnimmt. In der Tat ist im Cyclopentadiën eine Beweglichkeit der Wasserstoffatome vorhanden, welche sich mit der in Ketonen vergleichen läſst. Wie letztere gibt es mit Äthylnitrit und Natriumäthylat eine Isonitrosoverbindung, mit Äthylnitrat und Äthylat eine Nitroverbindung. Mit Aldehyden und Ketonen ist es leicht kondensierbar unter Bildung von Körpern, die von Thiele wegen ihrer leuchtenden Farbe als Fulvenderivate bezeichnet wurden.[3])

Mit Oxalester kondensiert sich das Cyclopentadiën wahrscheinlich unter Bildung von Cyclopentadiënoxalester, der von Thiele als orangerotes Natriumsalz [4]) isoliert wurde. Herr Ballhorn, im hiesigen Laboratorium, erhielt auch mit Lävulinsäureester, Benzoylameisen-

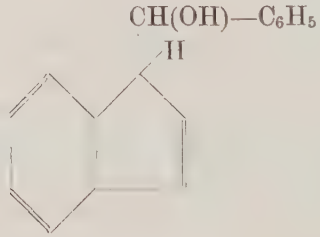
1) Ann. 306, 114.
2) Ber. 33, 666, 851, 3395.
3) Ber. 33, 667.
4) Ber. 32, 671.

säureester und Benzyloxalessigester Kondensationsprodukte, die aber alle wie der Cyclopentadiënoxalester leicht zersetzlich waren.[1])

Fluoren reagiert ebenfalls mit Aldehyden, aber nur zum Teil und langsam oder bei erhöhter Temperatur, mit Ketonen gar nicht. Fluorenoxalester wurde von W. Wislicenus[2]) bei längerer Einwirkung von Natriumäthylat und Oxalester auf Fluoren in Benzollösung, von Thiele[3]) durch Kochen von Fluoren mit Oxalester und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung erhalten. Wislicenus führte auch die Kondensation mit Ameisensäureester aus, die noch schwieriger vor sich geht und einen Körper liefert, der wahrscheinlich Methenylbisfluoren ist.[4])

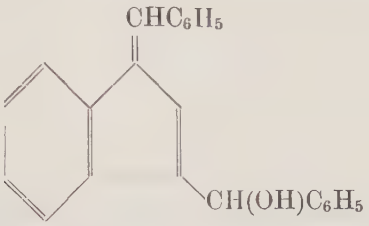


Das Inden endlich steht seiner Reaktionsfähigkeit nach in der Mitte zwischen Cyclopentadiën und Fluoren. Mit Aldehyden ist es ziemlich leicht und bei gewöhnlicher Temperatur mittels methylalkoholischen Kalis kondensierbar, mit Benzaldehyd wurde es schon von Marckwald[5]) condensiert. Der erhaltene Körper ist indessen nicht, wie er annahm, Oxybenzylinden,



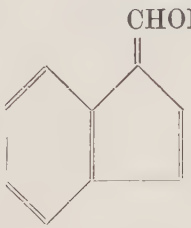
1) Privatmitteilung.
2) Ber. 33, 771.
3) Ber. 33, 852.
4) Ber. 35, 765.
5) Ber. 28, 1502.

sondern, wie durch Untersuchungen von Thiele[1]) und Bühner[2]) neuerdings festgestellt wurde, Oxybenzylbenzylideninden:



Auch mit Zimmtaldehyd[3]) und mit Anisaldehyd[4]) erwies sich das Inden als leicht kondensierbar.

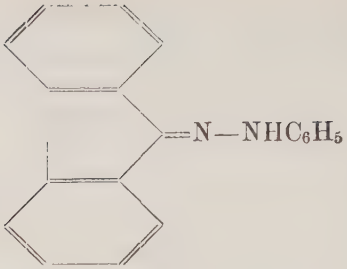
Was seine Kondensation mit Estern betrifft, so wurde die mit Ameisensäureester, welche leicht vor sich geht, bereits von Thiele[5]) beschrieben. Das orangerote, alkalilösliche, ölig erhaltene Produkt wurde vorläufig nicht näher untersucht. Wahrscheinlich liegt in ihm das Formylinden vor:



Der Körper kuppelt mit Diazobenzol in alkalischer und saurer Lösung. Die Bildung dieser Azoverbindungen, sogar in mineralsaurer Lösung, ist charakteristisch für die Kondensationsprodukte dieser Gruppe mit Estern. Auch Fluorenoxalester liefert eine solche, die von Wislicenus[6]) näher untersucht wurde und nach ihm identisch ist mit dem von Goldschmidt und Schranzhofer[7]) dargestellten Fluorenonphenylhydrazon:

---

1) Ber. 33, 3395.
2) Diss. Bühner, 1902.
3) Thiele, Ber. 33, 3399.
4) Diss. Bühner, 1902.
5) Ber. 33, 852.
6) Ber. 35, 761.
7) Monatshefte für Chemie 16, 808.



Sie ist gelb, während die analogen Verbindungen beim Inden eine rote Färbung zeigen, die als Reagenz auf den erfolgreichen Verlauf einer Kondensation dienen kann.

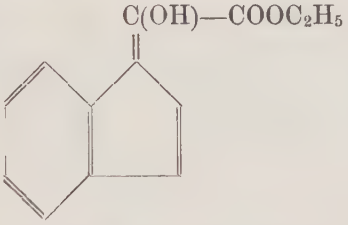
Der Indenoxalester, mit welchem die vorliegende Arbeit sich speziell beschäftigt, wurde neben dem Fluorenoxalester von W. Wislicenus[1]) und von Thiele[2]) dargestellt. Da die Publikationen zeitlich fast zusammentrafen, fand eine Einigung dahin statt, dafs die weitere Bearbeitung der Kondensationen des Fluorens mit Estern Herrn Professor Wislicenus, die mit Aldehyden sowie die Indenkondensationen Herrn Professor Thiele, resp. dessen Mitarbeitern, überlassen bleiben sollten.

---

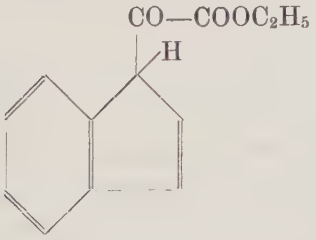
1) Ber. 33, 771.
2) Ber. 23, 851.

Theoretischer Teil.

Wislicenus[1]) erhielt den Inden-Oxalsäureäthylester aus dem Inden mit Natriumäthylat und Oxalester in Benzollösung, Thiele[2]) mit Äthylat und Oxalester in alkoholischer Lösung als einen schön orangeroten Körper, der nach der Analyse die erwartete Konstitution



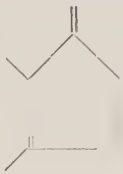
besafs. Ob man ihm die vorstehende Enolform oder die Ketoform



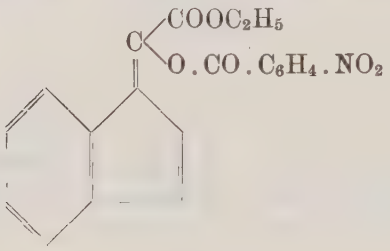
gibt, dürfte gleichgiltig sein, da er jedenfalls, wie alle derartigen Körper, in tautomeren Formen existiert, was auch seine geringe Haltbarkeit und das Sinken des Schmelzpunktes beim Umkrystallisieren

1) Ber. 33, 771.
2) Ber. 33, 851.

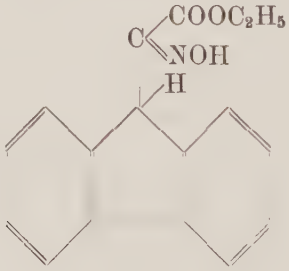
erklärlich macht. Für die Enolform spricht neben der lebhaften Färbung, welche nur auf den chromophoren Charakter der drei gekreuzten Äthylenbindungen



zurückgeführt werden kann [1]), die Existenz des p-Nitrobenzoylderivates



das von Thiele [2]) erhalten wurde. Ein aus der Ketoform resultierendes Oxim ist vom Indenoxalester bisher nicht bekannt, wurde aber von dem analog konstituierten Fluorenoxalester durch Wislicenus dargestellt [3]) und als der Formel



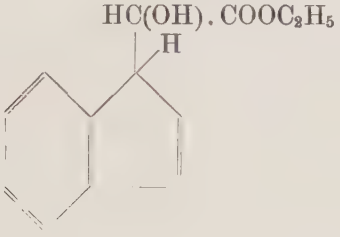
entsprechend bestätigt.

Zu den ersten Kondensationen von Inden mit Oxalester wurde käufliches Inden verwendet, dessen Gehalt nach Crämer und Spilker [4]) durch Kondensation mit Benzaldehyd unter Zugrundelegung der Marckwald'schen Formel des Kondensationsproduktes zu 90 %

1) Ber. 33, 668.
2) Ber. 33, 3400.
3) Ber. 35, 761.
4) Ber. 33, 2259.

bestimmt war. Bei Anwendung der von Thiele und Bühner gefundenen, eingangs bereits erwähnten, richtigen Formel[1]) ergibt sich ein Indengehalt von nur 65 %, was mit der Ausbeute an Oxalester in der Tat einigermafsen übereinstimmt.[2]) Allerdings ist letztere nicht quantitativ, worauf später beim Methylindenoxalester noch zurückzukommen sein wird.

Der Indenoxalester wurde zunächst der Reduktion mit Aluminiumamalgam nach der Methode von H. Wislicenus[3]) unterworfen, wobei Entfärbung eintrat und ein um zwei Wasserstoffatome reicherer Körper, der Indenoxyessigsäureäthylester[4])



erhalten wurde.

Wislicenus gibt an, dafs Kohlenstoffdoppelbindungen in offenen Kohlenstoffketten durch Aluminiumamalgam nicht reduzierbar seien. Dafs und in welchen Fällen diese Ansicht nicht zutrifft, wurde bereits durch eine Reihe im hiesigen Laboratorium ausgeführter, aber bis jetzt nicht publizierter Arbeiten aufgeklärt. Zuerst beobachtete Thiele, als er Chlorbenzylbenzylideninden in der Absicht, das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, mit Aluminiumamalgam behandelte, statt des erwarteten gelben Kohlenwasserstoffes Entfärbung, die auf Wasserstoffaddition schliefsen liefs. Ähnliche Reduktionen mit Aluminiumamalgam wurden etwa gleichzeitig im Münchener Laboratorium an verschiedenen ungesättigten Verbindungen durchgeführt. So erhielt Henle[5]) Benzylfluoren aus Benzalfluoren, Dibiphenylenäthan

---

1) Vergl. p. 11.

2) Ber. 33, 3396.

3) J. pr. Ch. 54, 18.

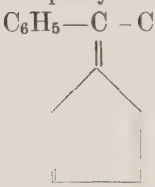
4) Die Benennungen Indenoxyessigsäureester sowie im weiteren Verlauf der Arbeit: Indenessigsäure, Indenessigsäure-oxalsäure etc. sind nicht konsequent, wurden aber in Anlehnung an die gleichfalls nicht konsequenten Bezeichnungen: Acetondiessigsäure und Oxalessigsäure gewählt und haben jedenfalls den Vorzug der Kürze für sich.

5) Diss. Henle.

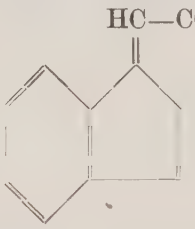
aus -äthen und Hydrozimmtsäureester aus Zimmtsäureester, dessen Reduzierbarkeit durch Aluminiumamalgam Wislicenus ausdrücklich verneint hatte. Bühner[1]) konnte das Benzylideninden, Albrecht[2]) das Diphenylfulven und Verf. den Indenoxalester sowie die im weiteren Verlaufe dieser Arbeit erwähnte Benzofulvencarbonsäure mit Aluminiumamalgam reduzieren. Nicht angreifbar erwiesen sich indessen Diphenylbutadiën[3]), Dimethylfulven[4]), Anthracen[5]) u. a. Eine Gegenüberstellung einiger der erwähnten Körper läfst die Bedingungen der Einwirkung von Aluminiumamalgam auf Fulvenkörper leicht ersichtlich werden.

Reduzierbar:

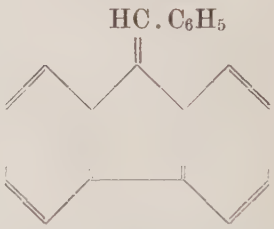
Diphenylfulven



Benzofulvencarbonsäure



Benzalfluoren



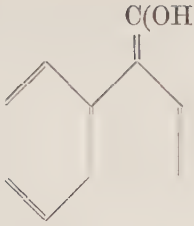
Nicht reduzierbar:

Dimethylfulven

Es geht daraus hervor, dafs Fulvenkörper durch Aluminiumamalgam dann reduzierbar sind, wenn die aufserhalb liegende dritte Doppelbindung auf der anderen Seite noch mit einer Doppelbindung konjugiert ist. Über die Reduzierbarkeit von Carbonsäureestern lassen sich Regeln bis jetzt nicht geben.

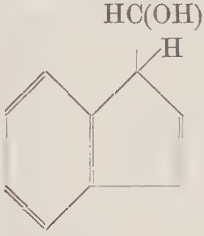
Es sei gleich hier erwähnt, dafs Aluminiumamalgam sich als Reduktionsmittel für freie Säuren, wie die Benzofulvencarbonsäure, oder die von Thiele dargestellte Indenoxalsäure[6])

1) Diss. Bühner.
2) Diss. Albrecht.
3) Diss. Henle.
4) Balhorn, Privatmitteilung.
5) Diss. Henle.
6) Ber. 33, 3401.

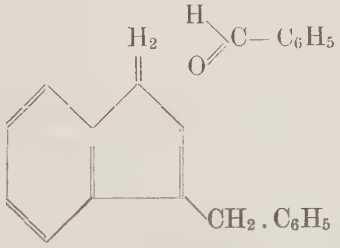


nicht besonders eignet, da, wahrscheinlich durch Bildung von Aluminiumsalzen, ein grofser Teil der Substanzen der Reaktion entzogen wird. Für den Indenoxalester indessen ist es ein geradezu ideales Reduktionsmittel.

Der Indenoxyessigsäureäthylester ist nur schwach gefärbt und im Vakuum unzersetzt destillierbar. Dagegen gelang es nicht, den Methylester

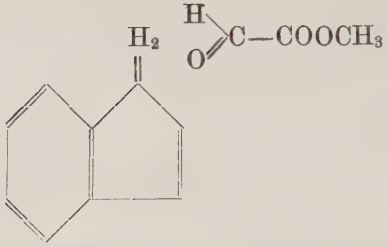


auf diesem Wege rein zu erhalten. Da nun Bühner[1]) bei dem Versuch, Oxydibenzylinden im Vakuum zu destillieren, im Destillat neben Benzylbenzylideninden auch Benzaldehyd nachwies, aus dessen Abspaltung man auf die Bildung von Benzylinden



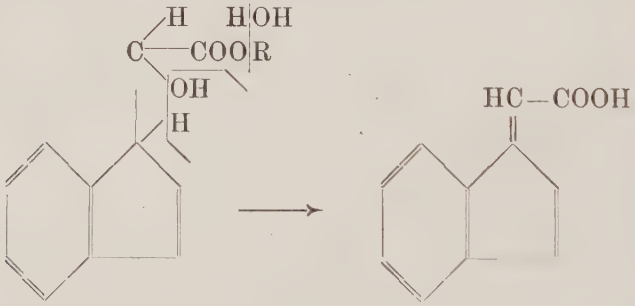
schliefsen konnte, so lag die Erwartung nahe, dafs in dem Falle einer Zersetzung des Indenoxyessigsäuremethylesters bei der Destillation sich in analoger Weise Glyoxalsäureester und Inden

1) Diss. Bühner.



bilden würde, das bisher noch nicht aus einem seiner Derivate isoliert werden konnte. In der Tat ging bei Verminderung des Druckes und bei Destillation unter gewöhnlichem Druck ein farbloser Vorlauf vom ungefähren Siedepunkte des Indens über. Aber seine Menge blieb stets gering und er konnte durch Oxalesterkondensation nicht als Inden identifiziert werden.

Die Indenoxyessigsäureester zeigen die merkwürdige Eigenschaft einer aufserordentlichen Empfindlichkeit gegen Alkali. Mit Alkoholat, mit methylalkoholischem Kali, mit konzentriertem wässrigem Alkali spalten sie unter intensiver Blau- bezw. Violettfärbung fast momentan, mit verdünntem Alkali bei längerem Erhitzen, Wasser ab unter gleichzeitiger Verseifung und Bildung eines Derivates des Benzofulvens, der Benzofulvencarbonsäure.

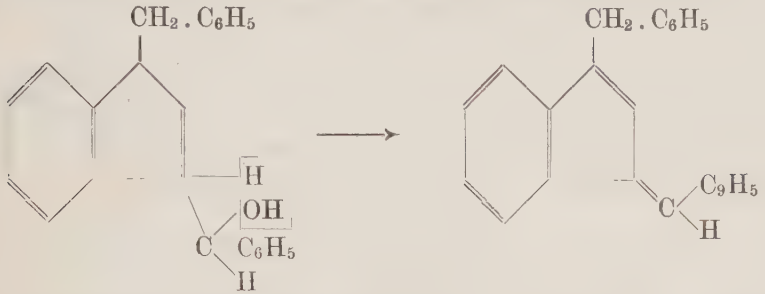


Diese Reaktion findet so rasch statt, dafs es nicht möglich war, die Indenoxyessigsäure selbst zu isolieren. Kochen des Esters mit Essigsäureanhydrid bewirkt keine Wasserabspaltung und auch konzentrierte Schwefelsäure, mit der die Alkoholester eine charakteristische tiefrote Färbung geben, dürfte sich für diesen Zweck nicht eignen, da sie im allgemeinen auf Indenderivate unter Bildung von komplizierten Harzen einwirkt.

Das von Bühner[1]) dargestellte Reduktionsprodukt von Oxybenzylbenzylideninden zeigt gegen alkoholisches Kali das gleiche Ver-

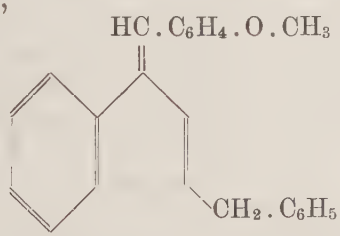
1) Diss. Bühner.

halten und liefert, was die Richtigkeit der für das Oxybenzylbenzylidenindenangenommenen Formel bestätigte, Benzylbenzylideninden

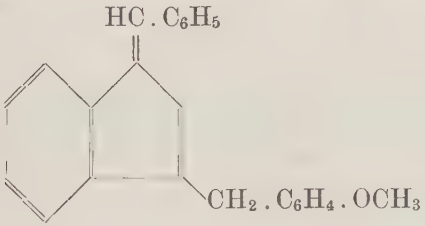


Man kann den leichten Übergang der Oxyester in Benzofulvencarbonsäure als einen Analogon der Bildung von α-β-ungesättigten Säure aus Oxyfettsäuren betrachten, deren einfachsten Fall die Bildung von Acrylsäure aus Oxypropionsäure darstellt. Auch hier besteht, besonders bei den β-Derivaten, grofse Neigung zur Bildung einer Doppelbindung unter Wasserabspaltung.

Die Geschwindigkeit, mit der diese Reaktion bei den Indenoxyessigsäureestern eintritt, vereitelte die Ausführung eines Versuches, der von Interesse gewesen wäre als weitere Bestätigung für das Oscillieren der Doppelbindung im Inden, für das es Bühner[1]) bereits auf folgendem Wege einen direkten Beweis zu erbringen gelungen war: Durch Kondensation von Benzylinden mit Anisaldehyd erhielt er Benzylanisylideninden,

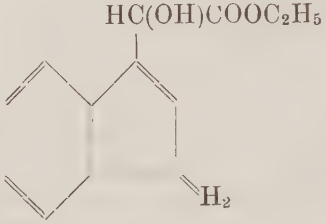


Anisylinden mit Benzaldehyd kondensiert ergab einen Körper, dem man die Formel:



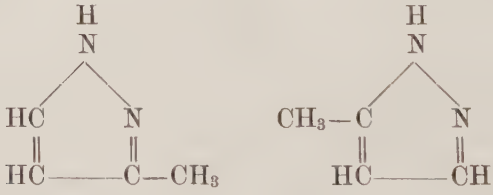
1) Bühner, Diss.

zuschreiben mufs. Letzterer erwies sich nun aber als mit dem obigen identisch, was nur erklärlich wird durch die Annahme, dafs die Doppelbindungen des Systems zwischen den durch die beiden Formeln ausgedrückten Endlagen oscillieren, welche Anschauung natürlich auch auf das Inden selbst übertragen werden mufs. Wenn nun demnach im Indenoxyessigsäureester die Doppelbindung keinen festen Ort hat, müfste er sich wieder mit Oxalester kondensieren lassen, indem er in der Form:



reagiert.[1]) Wie vorauszusehen war, blieb dieser Versuch erfolglos, da das Äthylat fast momentan wasserabspaltend einwirkt. Nach der intensiv roten Färbung des Reaktionsgemisches zu schliefsen, findet zwar eine Kondensation statt, aber das erhaltene Produkt verharzt und ist nicht zur Krystallisation zu bringen.

Die vorliegenden Verhältnisse schliefsen sich einer Reihe von ähnlichen, bereits bekannten an. Sie bieten allerdings, da das Inden ein ungesättigter Körper ist, kein Analogon zu dem Falle des Benzols, für welches von Kekulé[2]) zur Erklärung der Tatsache, dafs immer nur ein o-Substitutionsprodukt entsteht, Oscillationen der doppelten Bindungen angenommen wurden; von Interesse ist hingegen ein Vergleich mit dem Pyrazol, welchem Knorr „fliefsende Doppelbindungen“ zuschreibt. Knorr[3]) fand, dafs 3- und 5-Methylpyrazol,

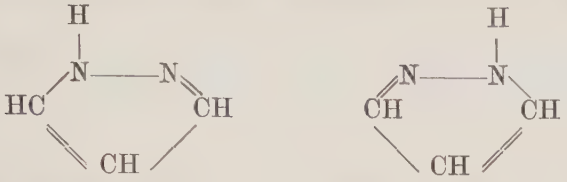


1) Wenn man dem Indenoxalester die Enolform zuteilt, käme dem Reduktionsprodukt allerdings an und für sich diese Formel zu, aus Gründen, welche weiterhin bei der Indenessigsäure und der Reduktion konjugierter Doppelbindungen erörtert werden.

2) Ann. 162, 85.

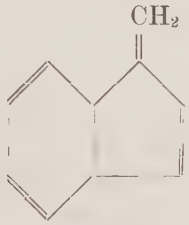
3) Ann. 279, 188.

die er durch Oxydation der isomeren 1,3—1,5-Phenylmethylpyrazole darstellte, identisch waren und erklärt diese Tatsache durch „intramolekulare Atombewegung des Pyrazols“ zwischen den Grenzphasen:



Auch für die Imidazole wurde von O. Fischer[1]) eine ähnliche Beweglichkeit der Doppelbindung nachgewiesen.

Die Benzofulvencarbonsäure sollte theoretisch durch CO_2-Abspaltung Benzofulven



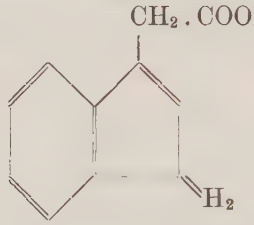
geben. Dafs dieser Körper beständig sein würde, war allerdings wenig wahrscheinlich. Denn das von Thiele[2]) dargestellte Kondensationsprodukt von Cyclopentadiën mit Formaldehyd, in dem wahrscheinlich das Fulven

selbst vorliegt, ein gelbes Öl von eigentümlichem Geruch, verwandelt sich sehr leicht in gelbe Flocken und absorbiert rapid Sauerstoff. In der Tat zeigte auch die Destillation der Benzofulvencarbonsäure mit Natronkalk nicht den theoretischen Verlauf, sondern es bildete sich unter starker Verkohlung der Substanz Methylinden, das als solches durch das Kondensationsprodukt mit Anisaldehyd identifiziert werden konnte und daneben sehr geringe Mengen eines hellgelben, festen,

1) Ber. 34, 4202.
2) Ber. 33, 667.

bei ca. 250° schmelzenden Körpers, der möglicherweise ein Polymeres des Benzofulvens darstellt.

Die chinonähnliche Konstitution der Benzofulvencarbonsäure legte die Annahme nahe, dafs sie auch in ihrem Verhalten Analogien mit dem Chinon zeigen würde. In der Tat ist die Chinondoppelbindung äufserst leicht reduzierbar. Es wurde schon erwähnt, dafs Aluminiumamalgam auf sie einwirkt, und zwar findet die Reaktion bedeutend leichter als beim Indenoxalester statt. Aber sogar ein so schwaches Reduktionsmittel wie Zn-Staub in ammoniakalischer Lösung erweist sich als sehr gut verwendbar und führt zur Indenessigsäure [1]):

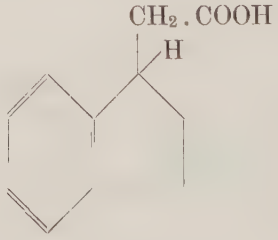


Der Methylester der Benzofulvencarbonsäure, der im Aussehen ganz an Chinon erinnert, ist ebenso leicht reduzierbar, am besten durch Aluminiumamalgam, dessen Anwendung bei der Säure der früher erwähnten Aluminiumsalzbildung wegen unbequem ist.

Wenn nun ein System konjugierter Doppelbindungen, wie es in der Benzofulvencarbonsäure vorliegt,

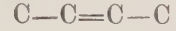
$$C{=}C{-}C{=}C$$

reduzierbar geworden ist, in diesem Falle durch den chinonartigen Charakter und die Nachbarschaft des Carboxyls, so wird nicht die dem Carboxyl benachbarte Doppelbindung reduziert, in welchem Falle der Indenessigsäure die Konstitution

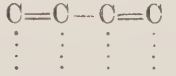


1) Vgl. pag. 15, Fufsnote 4.

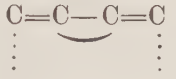
zukäme, sondern es werden, wie v. Baeyer und Fittig nachgewiesen haben, beide Doppelbindungen angegriffen, indem eine neue Doppelbindung zwischen ihnen auftritt,



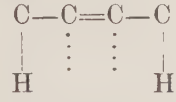
die früher nicht vorhanden zu sein schien. Thiele[1]) erklärt unter Annahme seiner Partialvalenzen dieses Verhalten dadurch, dafs in dem Komplex



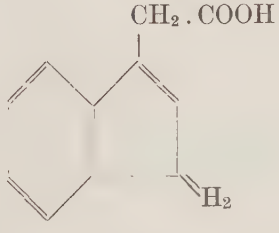
die Partialvalenzen der benachbarten Kohlenstoffatome 2 und 3 sich gegenseitig abgesättigt haben,



in welchem Falle Additionen nur mehr an den Enden des Systems stattfinden können, da nur dort freie Affinität vorhanden ist. Sobald die Kohlenstoffatome 1 und 4 addieren, wird der Teil der Affinität der Kohlenstoffatome 2 und 3, welcher durch die Doppelbindungen in Anspruch genommen ist, verfügbar und es entsteht eine gewöhnliche Doppelbindung zwischen C^2 und C^3:



Die Indenessigsäure hat also ihrer Bildung nach die Konstitution,

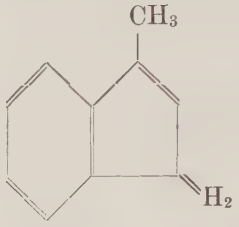


und deren Richtigkeit wird auch bestätigt durch ihre Fähigkeit, sich abermals mit Oxalester zu kondensieren. Die Verschiebbarkeit der Indendoppelbindung läfst aber auch die isomere Formel als berechtigt erscheinen.

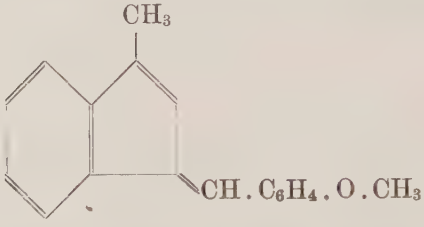
---

1) Ann. 306, 95.

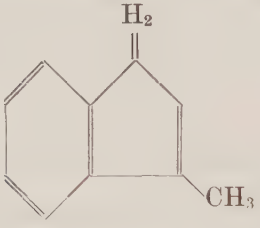
Durch Carboxylabspaltung mit Natronkalk erhält man aus der Indenessigsäure glatt Methylinden,



welches mit Anisaldehyd das gleiche Methylanisylideninden



liefert, wie das synthetisch dargestellte Roser'sche γ-Methylinden [1])

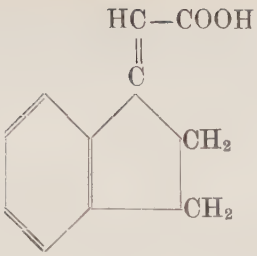


und das durch die direkte Alkylierung des Indens von Marckwald erhaltene.[2])

Auch diese Identitätsverhältnisse sprechen dafür, dafs die Doppelbindung im Inden und Methylinden keinen festen Ort hat.

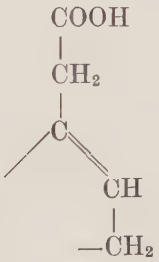
Interessant, obwohl von vornherein nicht viel Aussicht auf Erfolg bietend, war der Versuch in der Indenessigsäure die Doppelbindung nach dem Carboxyl hin zu verschieben, um so eine Hydrindenglyoxalsäure

1) Ann. 247, 159.
2) Ber. 33, 1504; Diss. Bühner.



zu erhalten.

Bekanntlich zeigen alle β-γ-ungesättigten Säuren nach Fittig[1]) die Eigenschaft, dafs beim Kochen mit Natronlauge teilweise Umlagerung in α-β-ungesättigte Säuren bis zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes zwischen beiden Formen stattfindet. Nur die Phenylisocrotonsäure macht davon eine Ausnahme, indem bei ihr das Übergewicht bedeutend auf Seiten der β-γ-ungesättigten Form liegt. Die Indenessigsäure ist nun eine β-γ-ungesättigte Säure,

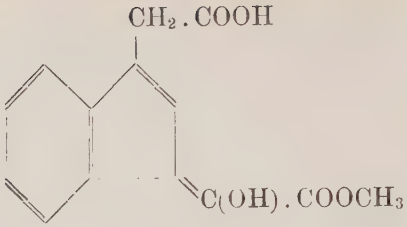


deren Doppelbindung sich allerdings innerhalb eines Fünfringes befindet, dessen Festigkeit die Verhältnisse sehr wesentlich beeinflussen dürfte. Die Umlagerung gelang denn auch nicht; selbst 24stündiges Erhitzen mit 20proz. wässerigem Kali im evacuierten Einschmelzrohr auf 120—130° blieb ohne Einfluſs, und die Indenessigsäure konnte fast quantitativ unverändert zurückerhalten werden. Wenn also überhaupt eine Umlagerung eingetreten war, so kann sie nur ganz minimal gewesen sein.

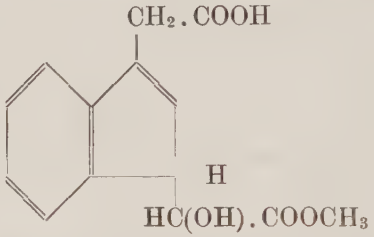
Die Indenessigsäure läſst sich, wie schon erwähnt, wieder mit Oxalester kondensieren; das Kondensationsprodukt, der Indenessigsäureoxalester,

---

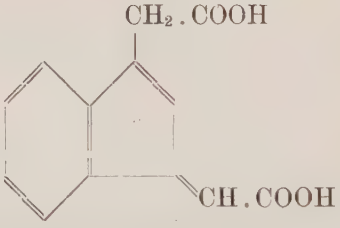
1) Ann. 283, 47.



liefert durch Verseifung, die wesentlich schwerer vor sich geht als die des Indenoxalesters zu Indenoxalsäure, Indenessigsäure-oxalsäure und ist durch Aluminiumamalgam zu Indenessigsäureoxyessigsäuremethylester

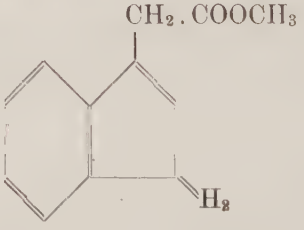


reduzierbar. Dieser spaltet mit alkoholischem Kali analog wie der Indenoxyessigsäureester unter gleichzeitiger Verseifung Wasser ab und bildet Benzofulvencarbonessigsäure.

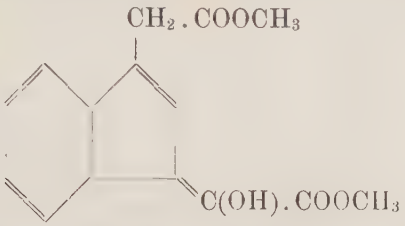


Da der Indenessigsäureoxalester eine freie Carboxylgruppe enthält, die die Reduktion mit Aluminiumamalgam erschwert, so wurde später zur Darstellung der Benzofulvencarbonessigsäure der Weg über den Indenessigsäuremethylester eingeschlagen.

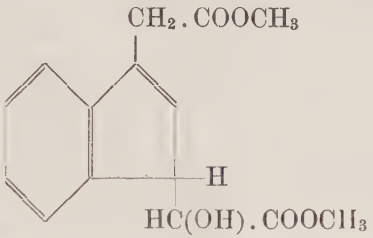
Letzterer ist aus der Indenessigsäure leicht erhältlich,



und kondensiert sich mit Oxalsäuremethylester unter Bildung von Indenessigsäuremethylester-oxalsäuremethylester,



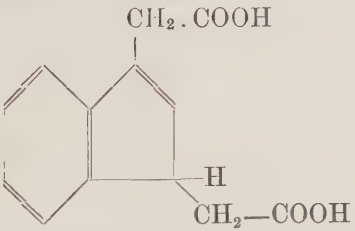
welcher bei Reduktion mit Aluminiumamalgam leicht und in guter Ausbeute Indenessigsäuremethylesteroxyessigsäuremethylester



liefert, der merkwürdigerweise mit konzentrierter Schwefelsäure nicht die für die analogen Oxyester (Indenoxyessigsäureester und Methylindenoxyessigsäureester) charakteristische rote Farbreaktion zeigt.

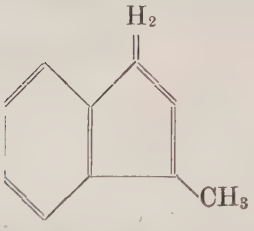
Aus ihm erhält man dann durch Wasserabspaltung und Verseifung mit methylalkoholischem Kali die Benzofulvencarbonessigsäure.

Letztere zeigt natürlich auch den chinonartigen Charakter der Benzofulvencarbonsäure und ist wie diese mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung reduzierbar. Das Reduktionsprodukt ist ein weifser Körper, wahrscheinlich die Inden-diëssigsäure,

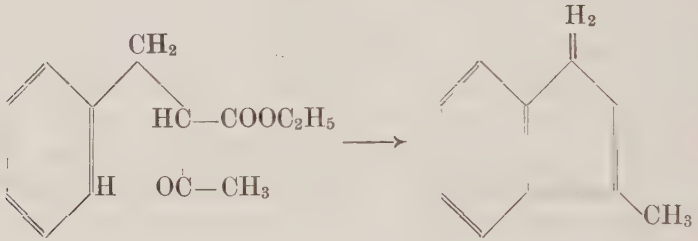


die durch Kohlensäureabspaltung Dimethylinden geben müfste. Die Reihe dieser Versuche wurde mit der Benzofulvencarbonessigsäure, deren Darstellung infolge des weiten Weges sehr langwierig ist und deren Reinigung zudem Schwierigkeiten macht, abgebrochen.

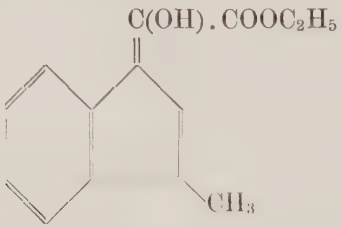
Das Methylinden



besitzt die gleiche Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden und Oxalester wie das Inden. Durch das Kondensationsprodukt mit Anisaldehyd, das Anisylideninden, wurde, wie bereits früher ausgeführt, die Identität des durch direkte Alkylierung erhaltenen Methylindens mit dem aus Indenessigsäure und dem synthetisch dargestellten erwiesen. Zu den Kondensationen mit Oxalester wurde das letztere verwendet, das nach Roser[1]) aus Benzylacetessigester durch Wasserabspaltung und Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure und Destillation der entstehenden Methylindencarbonsäure mit Natronkalk erhalten wurde:

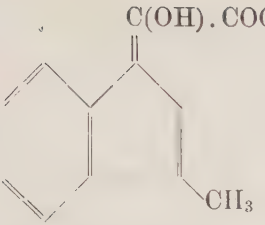


Der Methylindenoxalsäureäthylester



gleicht im Aussehen völlig den beiden Indenoxalestern und ist ebenso unbeständig wie diese, wogegen der Methylester,

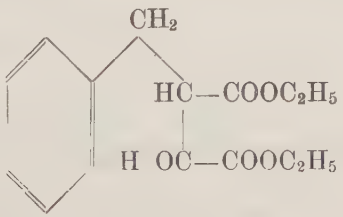
1) Ann. 247, 159.



der wie kleinkrystallinisches Kaliumbichromat aussieht, weit beständiger ist, konstanten Schmelzpunkt besitzt und beim Liegen an der Luft mehrere Monate lang unverändert blieb.

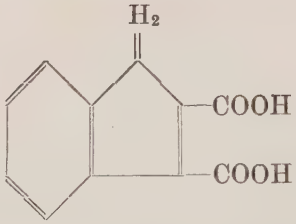
Die Ausbeuten an Methylindenoxalester waren von Interesse für die Beurteilung des quantitativen Verlaufes der Oxalesterkondensationen und deren Brauchbarkeit zur Gehaltsbestimmung von käuflichem Inden. Die Ausbeute an Äthylester aus reinen Methylinden betrug bis zu 90 % der Theorie, ist also nicht ganz quantitativ. Da schon früher beim Inden beobachtet wurde, dafs die Ausbeute an Methylester stets etwas besser als die an Äthylester war, so scheint es, als ob das Äthylat irgend eine nachteilige Nebenreaktion veranlafst. Die Kondensation von Methylinden mit Oxalsäuremethylester verläuft nicht glatt, da infolge raschen fast völligen Erstarrens des Kondensationsgemisches die Bestandteile desselben nicht in innige Berührung kommen und Anwendung von mehr Alkohol nicht vorteilhaft ist.

Es wäre erwünscht gewesen, zur Vervollständigung dieser Versuche auch reines Inden zur Verfügung zu haben. Da die bisher existierenden Indensynthesen [Perkin jun. und G. Revay[1]) erhielten es durch Destillieren von hydrindencarbonsaurem Baryt mit Natriummethylat, Stanley, Kipping und Harold Hall[2]) als Destillat beim Erhitzen vom Chlorhydrat des α-Hydrindamins] sehr umständlich sind, wurde versucht, auf analogem Wege, wie Roser zum Methylinden gelangte, zum Inden zu kommen: über den von Wislicenus[3]) aus Hydrozimmtsäureester und Oxalester dargestellten Benzyloxalessigester,



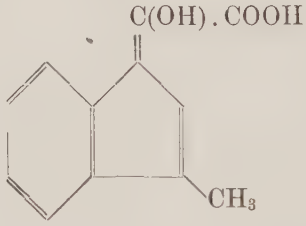
1) B. 27, Ref. 465.
2) Broc. Chem. Soc. 16/54, 7/3.
3) B. 31, 554.

der durch Wasserabspaltung und Verseifung eine Indendicarbonsäure

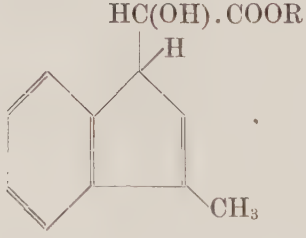


geben müfste. Indessen blieb dieser Versuch vorläufig erfolglos, da konzentrierte Schwefelsäure nicht so glatt wie beim Benzylacetessigester einwirkt.

Die Methylindenoxalester sind leicht verseifbar zu der entsprechenden Methylindenoxalsäure

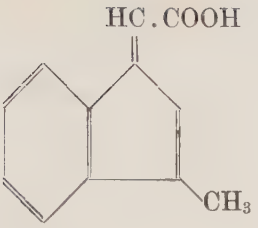


und werden durch Aluminiumamalgam zu Methylindenoxyessigsäureestern reduziert:

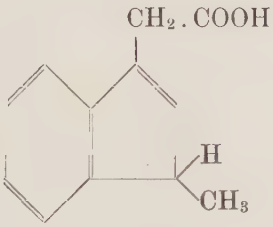


Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigen diese dieselbe charakteristische rote Färbung wie Indenoxyessigsäureester und grüne Fluorescenz.

Gegen Alkali sind sie ebenso empfindlich wie die entsprechenden Indenderivate. Mit methylalkoholischem Kali erhält man unter sofortiger Wasserabspaltung Methylbenzofulvencarbonsäure,



die der Benzofulvencarbonsäure im Aussehen gleicht und ebenfalls chinoiden Charakter besitzt, indem sie mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung wie jene zu Indenessigsäure zu einer weifsen, leicht verharzenden Säure, wahrscheinlich der Methylindenessigsäure,



reduzierbar ist.

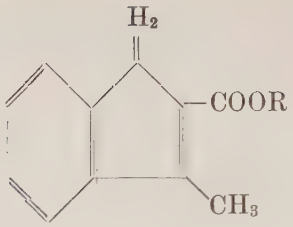
Der Reaktionsverlauf ist also bis hierher der gleiche wie beim Inden. Die Methylindenessigsäure kann natürlich nicht mehr kondensationsfähig sein, da in ihr nur noch ein freies Methylenwasserstoffatom vorhanden ist.

Der von Balhorn näher[1]) untersuchte Cyclopentadiënoxalester scheint sich auch ähnlich zu verhalten, obwohl hier eine Isolierung der einzelnen Körper ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht möglich war. Sein mit Aluminiumamalgam erhaltenes schwach gelbes Reduktionsprodukt gab beim Behandeln mit methylalkoholischem Kali eine braune, verschmierende Säure, deren ammoniakalische Lösung durch Zinkstaub entfärbt wurde, so dafs hier jedenfalls die Fulvencarbonsäure und die Cyclopentadiënessigsäure vorliegen.

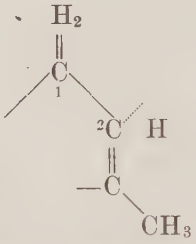
Die Ester der bei synthetischer Darstellung von Methylinden erhaltenen Methylindencarbonsäure

---

1) Balhorn, Privatmitteilung.

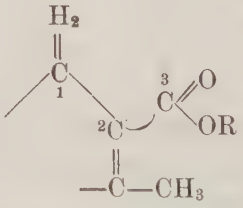


wurden ebenfalls zu Kondensationsversuchen herangezogen. Merkwürdigerweise waren sie weder mit Oxalester noch mit Benzaldehyd kondensierbar, wenigstens nicht unter den normalen Bedingungen. Man könnte daran denken, dieses abweichende Verhalten auf eine Raumbeengung durch die benachbarte Carboxylgruppe zurückzuführen. Eine plausible Erklärung würde sich auch unter Annahme von Partialvalenzen geben lassen: Man kann sich vorstellen, dafs in der Gruppierung



die Partialvalenz von C^2 „auch einen Anteil der Affinitätskraft des Methylenkohlenstoffatomes C^1 beansprucht und für die Wasserstoffatome ein geringerer Betrag zurückbleibt, was eben ihre gröfsere Beweglichkeit verursacht.“

In der Gruppierung

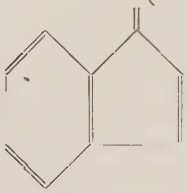


dagegen fällt dieser Einfluſs fort, da hier die Partialvalenzen von C^2 und C^3 sich gegenseitig absättigen.

Zum Schlusse seien noch einige Versuche über die Kondensationsfähigkeit des Indens mit anderen Estern erwähnt, welche ergaben, dafs in keinem der untersuchten Fälle die Reaktion so glatt verläuft wie mit Oxalester. Versuche mit Essigester und Benzoësäureester blieben resultatlos, ebenso mit Zimmtsäureester, dessen zu erwartendes Kondensationsprodukt der drei ungesättigten Bindungen wegen von besonderem Interesse gewesen wäre, der aber weder in alkoholischer Lösung mit Äthylat noch in Äther oder Benzol mit metallischem Natrium zur Reaktion zu bringen war. Ziemlich leicht reagierte Inden mit Benzoylameisensäureester, indessen besitzt der erhaltene gelbe Körper seiner Analyse nach nicht die erwartete Konstitution.

Experimenteller Teil.

Indenoxalsäuremethylester.



Darstellung nach Thieles Vorschrift für den Äthylester[1]): Zu einer Lösung von 1 g Natrium in ca. 12 ccm absolutem Methylalkohol setzt man 5 g käufliches Inden (ca. 65 %) und 6 g Oxalsäuremethylester, der unter schwachem Erwärmen in Lösung geht. Nach einer Viertelstunde ist die Kondensation beendet, das Gemisch wird mit Eiswasser verdünnt und in verdünnte kalte Schwefelsäure gegossen. Der Indenoxalester fällt als orangegelber krystallinischer Niederschlag, welcher nach einigem Stehen leicht filtrierbar ist und im Vakuum über Schwefelsäure bis zum Verschwinden des Cumarongeruches getrocknet wird. Ausbeute an Rohprodukt 6—6,5 g vom Smp. 30—85°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln aufser Petroläther, unlöslich in Wasser, in Soda löslich. Umkrystallisiert aus Ligroin-Benzol oder aus Benzol. Orangegelbe Nadeln. Smp. unscharf 90—92°, sinkt bei mehrfachem Umkrystallisieren.

0,1861 g Subst. : 0,4877 g CO_2, 0,0854 g H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$:	Gefunden:
C 71,29 %	71,47 %
H 4,95 %	5,10 %

1) Ber. 33, 851, 3400.

Bei längerem Liegen an der Luft verharzt der Indenoxalester, durch verdünntes wässeriges Alkali ist er leicht verseifbar zu Indenoxalsäure.[1]) Mit Diazobenzolsulfosäure kuppelt er in saurer und alkalischer Lösung unter intensiv roter Färbung.

Zur Darstellung der Azoverbindung wird zur stark verdünnten Lösung der berechneten Menge von Diazobenzolchlorid die Lösung des Indenoxalesters in wenig Alkohol auf einmal hinzugegeben. Es fällt ein dunkelroter, pulveriger, etwas verharzter Niederschlag. Ein Überschufs von Diazobenzochlorid ist zu vermeiden. Bei Versuch, ihn umzukrystallisieren, verharzt der Azokörper leicht.

Der Indenoxalester liefert ein Natriumsalz, das man am besten durch Zusatz von alkoholischer Natriummethylatlösung zu seiner Lösung in absolutem Äther erhält. Es fällt dabei in gelbbraunen Flocken aus, die feucht sich leicht zersetzen, nach raschem Filtrieren und Trocknen hellgelbgrün und ziemlich beständig sind.

Indenoxyessigsäureäthylester.

5 g Indenoxalsäureäthylester werden in Äther gelöst und 30 g frisch amalgamiertes Aluminium hinzugegeben. Von Zeit zu Zeit fügt man einige Tropfen Wasser zu und schüttelt häufig um. Nach spätestens 12 stündigem Stehen ist die rote Lösung völlig farblos geworden, man filtriert vom Aluminium und Hydroxyd und wäscht mit Äther nach. Nach Verdampfen des Äthers bleibt als Rückstand ein gelbes, schwer flüssiges Öl, das, auch durch längeres Stehen in Kältemischung und im Vakuum, nicht zur Krystallisation zu bringen ist und im Vakuum bei 172° und 13 mm Druck unzersetzt destilliert.

Die Verbrennung wurde im Schiffchen ausgeführt:

0,1626 g Subst. : 0,4277 CO_2, 0,0968 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C 71,56 %	71,74 %
H 6,42 %	6,62 %

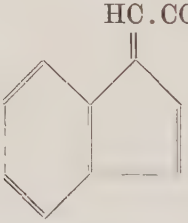
1) Ber. 33, 3401, Thiele.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ca. 4 g. Durch das Aluminiumhydroxyd wird aber stets ein Teil des Oxalesters eingeschlossen und der Reaktion entzogen. Wenn man daher das mit Äther vom metallischen Alluminium abgeschlämmte Hydroxyd trocknet, in Salzsäure löst und die ungelöst bleibende organische Substanz mit Äther aufnimmt, so erhält man eine rote ätherische Lösung, die bei abermaliger Reduktion mit Aluminiumamalgam noch eine geringe Ausbeute an Oxyester gibt.

Der Indenoxyessigsäureester ist gegen Alkali sehr empfindlich. Mit methylalkoholischem Kali oder konzentriertem wässerigem Alkali gibt er eine zuerst dunkelgrüne, rasch intensiv blau (bei Verwendung von wässerigem Alkali rotviolett) werdende Färbung unter Wasserabspaltung und Ausscheidung des Kalisalzes der Benzofulvencarbonsäure. Mit viel konzentrierter Schwefelsäure gibt er nach Lösen in einem Tropfen Eisessig eine charakteristische tiefrote Farbreaktion.

Der Indenoxyessigsäuremethylester, in gleicher Weise aus dem Indenoxalsäuremethylester dargestellt, konnte durch wiederholte Vakuumdestillation nicht analysenrein erhalten werden.

Benzofulvencarbonsäure.



5 g Indenoxyessigsäureester werden nach Lösen in wenig Methylalkohol mit einem grofsen Überschufs (ca. 20 ccm) von 25proz. methylalkoholischem Kali (oder 25 proz. wässerigen Alkali) versetzt. Die Mischung färbt sich fast momentan dunkelgrün und dann unter starkem Erwärmen und bei gröfseren Mengen ziemlich heftiger Reaktion intensiv dunkelblau (bei Anwendung von wässerigem Alkali mehr violett) unter Ausscheidung des Kalisalzes der Benzofulvencarbonsäure. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und versetzt dann mit ziemlich viel Wasser, worin der Brei mit grüner, bei stärkerer Verdünnung mit brauner Farbe in Lösung geht. Beim Eingiefsen der wässerigen Lösung in verdünnte Schwefelsäure fällt die Benzofulvencarbonsäure in gelben Flocken, die in Wasser nur sehr wenig löslich und leicht filtrierbar sind. Ausbeute 4 g.

Die Säure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, sehr schwer in Ligroin. Umkrystallisiert aus Benzol, worin sie ziemlich schwer löslich: Mikroskopisch kleine, hellorangegelbe Blättchen. Einen Schmelzpunkt hat die Benzofulvencarbonsäure nicht: Sie fängt von ca. 175° an zusammen zu schrumpfen, färbt sich bei weiterem Erhitzen unter teilweiser Sublimation allmählich dunkelbraun und zersetzt sich schliefslich unter Gasentwicklung.

Analysiert wurde sowohl durch Verseifung und Wasserabspaltung mit methylalkoholischem Kali erhaltene Substanz, als solche, zu deren Herstellung wässeriges Alkali verwendet war. Beide erwiesen sich der Analyse und ihrem sonstigen Verhalten nach als identisch.

I. 0,1692 g Subst. : 0,4753 g CO_2, 0,0743 g H_2O.
II. 0,1395 g „ : 0,3935 g CO_2, 0,0611 g H_2O.
III. 0,1578 g „ : 0,4440 g CO_2, 0,0691 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_8O_2$:		Gefunden:
C	76,74 %	I. 76,61 %
H	4,65 %	4,88 %
		II. 76,93 %
		4,87 %
		III. 76,74 %
		4,87 %

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Benzofulvencarbonsäure keine Farbreaktion. In wenig Alkohol gelöst und mit konzentriertem Alkali erwärmt gibt sie die oben erwähnte violettrote, im auffallenden Licht blau erscheinende Farbe des Kaliumsalzes. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung grün und endlich gelb. Dementsprechend ist auch die Lösung der Säure in verdünntem Alkali gelb.

Das bei der Verseifung von Indenoxyessigsäureester erhaltene blaue Kalisalz zeigt abfiltriert eine grüne Färbung, die an der Luft rasch in graugrün übergeht.

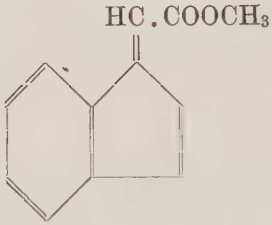
Versuch zur Abspaltung von Kohlensäure aus der Benzofulvencarbonsäure.

5 g Benzofulvencarbonsäure werden in einem kleinen Rundkolben aus schwer schmelzbarem Glas mit der fünffachen Menge gepulvertem Natronkalk innig gemischt und mit weiterem Natronkalk überschichtet. Mit vorgelegtem Luftkühler wird stark erhitzt. Der Kolbeninhalt färbt sich durch Verkohlung der Säure fast schwarz und nach kurzer Zeit geht ein braunes Öl über, aus dem sich geringe Mengen eines gelbweifsen festen Körpers abscheiden. Das Destillat wird mit Äther auf-

genommen, der darin nicht lösliche feste Körper, dessen Smp. ca. 250° ist, abfiltriert, der Äther getrocknet und abgedampft. Der braune, intensiv nach Methylinden riechende Rückstand wird fraktioniert, wobei ein grofser Teil als Harz zurückbleibt, während gegen 200° ein schwach gelbes Öl übergeht. Ausbeute 2 g vom Sdp. 198—202°. Durch Kondensation mit Anisaldehyd mittels methylalkoholischen Kalis erhält man daraus Methylanisylideninden.[1]) Schmp. der glänzend gelben, grofsblätterigen Krystalle nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol: 112°, nach Mischprobe identisch mit dem aus synthetischem Methylinden dargestellten Methylanisylideninden.

Vornahme des Versuches in einer Wasserstoffatmosphäre und im Vakuum ergaben das gleiche Resultat.

Benzofulvencarbonsäuremethylester.



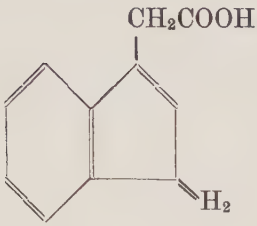
5 g Benzofulvencarbonsäure werden mit der dreifachen Menge methylalkoholischer 3 proz. Salzsäure fünf Stunden am Rückflufskühler gekocht. Dann wird in Eiswasser gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Sodalösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers erstarrt der Rückstand leicht zu einer gelbbraunen krystallinischen Masse. Die Ausbeute ist schlecht, da der Ester etwas verharzt. Er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Petroläther. Umkrystallisiert aus Methylalkohol, woraus in gelben Nädelchen, die täuschend wie Chinon aussehen. Schmp. 62—63°.

0,1022 g Subst. : 0,2894 g CO_2, 0,0512 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C 77,42 %	77,23 %
H 5,38 %	5,57 %

1) Bühner, Diss.

Indenessigsäure.



I. Reduktion der Benzofulvencarbonsäure mit Aluminiumamalgam.

30 g Aluminium werden amalgamiert und die ätherische Lösung von 5 g Benzofulvencarbonsäure und von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzugefügt. Nach etwa drei Stunden ist die braune Lösung bereits völlig entfärbt. Der Äther hinterläfst nach dem Abfiltrieren und Verdampfen keinen oder nur wenig Rückstand, da die Säure, wahrscheinlich als Aluminiumsalz, im Niederschlag bleibt. Es ist also nötig, das Hydroxyd durch Abschlemmen mit Äther vom Aluminium zu trennen, es in verdünnter Salzsäure zu lösen und auszuäthern. Die gelbe ätherische Lösung hinterläfst nach dem Trocknen und Verdampfen einen gelben dickflüssigen Rückstand, der leicht zu strahligen, bräunlichen Krystallaggregaten erstarrt. Diese sind in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform leicht, in Ligroin schwer löslich. Umkrystallisiert aus Wasser, worin ziemlich schwer löslich. Schöne, weifse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 95—96°.

In sehr schönen Krystallen erhält man die Indenessigsäure auch, wenn man in Alkohol löst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser unter langsamem Rühren ausfällt.

Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren nur 2—2,5 g, weit besser ist sie bei der

II. Reduktion der Benzofulvencarbonsäure mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung.

5 g reine Benzofulvencarbonsäure werden in wenig Methylalkohol gelöst und die Lösung mit ca. 30 ccm 10 proz. Ammoniak versetzt und erwärmt, bis alles in Lösung ist. Dann wird unter ständigem starken Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbade Zinkstaub (die fünf- bis zehnfache Menge) oder besser verkupferter Zinkstaub in kleinen Por-

tionen im Verlauf von 1—2 Stunden hinzugesetzt, bis eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit farblos erscheint. Nach längstens zwei Stunden ist die Reduktion beendet. Es wird vom Zinkstaub abfiltriert, dieser mit heifsem, ammoniakalischen Wasser ausgewaschen und im abgekühlten Filtrat die Indenessigsäure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Man erhält sie auf diesem Wege direkt in rein weifsen Nädelchen, die sich leicht filtrieren lassen. Aus dem Filtrat läfst sich durch Ausäthern noch eine geringe Menge unreinerer Säure gewinnen. Ausbeute ca. 3—3,5 g.

0,1822 g Subst.: 0,5063 g CO_2, 0,0965 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C 75,86 %	75,79 %
H 5,75 %	5,89 %

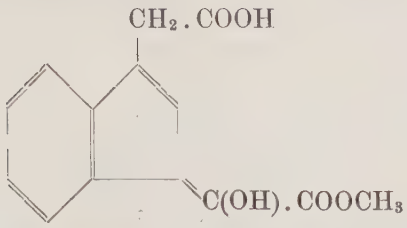
Versuch zur Schiebung der Doppelbindung in der Indenessigsäure.

Indenessigsäure wurde mit 20 proz. wässerigem Kali sowohl 24 Stunden an der Luft auf dem Wasserbade als 24 Stunden im evakuierten Einschmelzrohr auf 120° erhitzt. Im ersten Falle färbt sich die Lösung stark, im zweiten schwach rotviolett. In beiden Fällen wird nach dem Ausfällen mit Säure eine gelbbraune Krystallmasse erhalten, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser als unveränderte Indenessigsäure erweist. Die angewendete Säure wird nahezu quantitativ wieder erhalten.

Methylinden aus Indenessigsäure.

5 g Indenessigsäure werden mit 25 g gepulvertem Natronkalk gemischt und mit körnigem Natronkalk überschichtet. Man erhitzt in einem Kolben aus schwer schmelzbarem Glas mit vorgelegtem Luftkühler. Das rotbraune Destillat wird mit Äther aufgenommen und dieser getrocknet und abgedampft. Es hinterbleibt ein rotbraunes Öl, das bei Destillation unter gewöhnlichem Druck bei ca. 200° übergeht. Durch Kondensation mit Anisaldehyd wurde Methylanisylideninden daraus erhalten, das sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit dem aus Roser'schen Methylinden dargestellten erwies.

Indenessigsäure-oxalsäuremethylester.



1,4 g Natrium werden in 15 ccm Methylalkohol gelöst und zu einem Gemisch von 5 g Indenessigsäure mit 3,4 g Oxalsäuremethylester hinzugegeben. Die Kondensation findet unmittelbar unter Orangefärbung und schwachem Erwärmen statt. Nach kurzem Stehen wird das Gemisch mit Wasser verdünnt, worin alles klar mit grüngelber Farbe löslich ist. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt ein voluminöser gelber Niederschlag, der nach Abfiltrieren und Trocknen eine leuchtend gelbe Färbung zeigt. Ausbeute 6 g. In Alkohol, Äther, Essigäther leicht löslich, in Benzol, Chloroform und Wasser schwer, in Ligroin unlöslich. Krystallisiert aus Chloroform in kleinen Nädelchen, aus Alkohol-Chloroform in hell orangefarbenen stark glänzenden Blättchen.

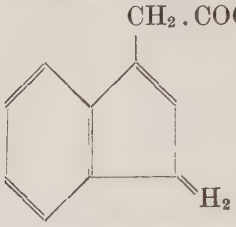
Schmilzt unter Gasentwicklung bei ca. 190°.

0,1634 g Subst.: 0,3860 g CO_2, 0,0719 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_5$:	Gefunden:
C 64,62 %	64,43 %
H 4,62 %	4,89 %

Der Indenessigsäureoxalester ist im Gegensatz zu den Indenoxalestern beim Liegen an der Luft beständig. Beim Erwärmen mit 10 proz. Alkali oder mit methylalkoholischem Kali wird er zu Indenessigsäureoxalsäure verseift. Mit Eisenchlorid gibt er in alkoholischer Lösung eine rotbraune, bald verschwindende Färbung. Mit Aluminiumamalgam ist er, allerdings schwierig, da die freie Carboxylgruppe Aluminiumsalz bildet, reduzierbar zu einem gelben, sehr schwer flüssigen Öl, das, mit methylalkoholischem Kali verseift, beim Fällen der Lösung mit Säure orangefarbene Benzofulvencarbonessigsäure liefert. Zur Darstellung der letzteren wurde wegen der erschwerten Reduktion des Indenessigsäureoxalesters ein bequemerer Weg eingeschlagen über den

Indenessigsäuremethylester.



5 g Indenessigsäure werden mit der dreifachen Menge 3 proz. alkoholischer Salz- oder Schwefelsäure gekocht. Nach etwa vier Stunden ist die Esterifizierung beendet, es wird in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Sodalösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterbleibt der Ester als gelbes, dickflüssiges Öl. Ausbeute 4,5 g.

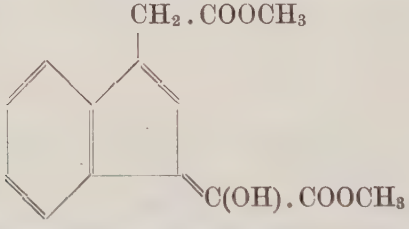
Im Vakuum destilliert geht er bei 148—150° und 12 mm Druck als schwach gelbes Öl über, das in Eis teilweise zu farblosen Krystallen erstarrt, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmelzen.

Die Verbrennung wurde im Schiffchen ausgeführt:

0,1626 g Subst.: 0,4557 g CO_2, 0,0958 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C 76,60 %	76,44 %
H 6,38 %	6,55 %

Indenessigsäuremethylester-oxalsäuremethylester.



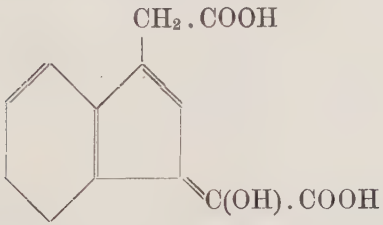
5 g Indenessigsäuremethylester werden mit 3,1 g Oxalsäuremethylester und einer Lösung von 0,6 g Natrium in 8 ccm Methylalkohol versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich unter Erwärmen orangegelb. Nach halbstündigem Stehen wird in Eiswasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fällt ein zuerst öliger, bald erstarrender, zitronengelber Niederschlag, der leicht filtrierbar ist. Ausbeute 5 g. Der Ester ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Umkrystallisiert aus Ligroin (Sdp. unter 100°): Schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 109—110°.

0,2003 g Subst.: 0,4813 g CO_2, 0,0947 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C 65,69 %	65,53 %
H 5,11 %	5,25 %

Mit Eisenchlorid in alkalischer Lösung gibt der Ester eine rotbraune auf Wasserzusatz verschwindende Färbung, mit nicht zu verdünntem Alkali oder methylalkoholischem Kali ist er verseifbar zu

Indenessigsäure-oxalsäure.



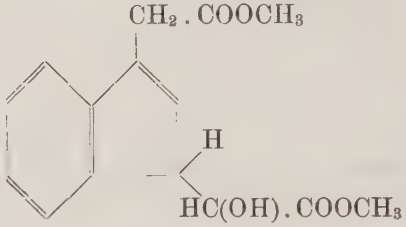
5 g Indenessigsäuremethylester-oxalsäuremethylester oder Indenessigsäureoxalester löst man in 100 ccm 10 proz. Natronlauge und erwärmt etwa eine Stunde lang auf ca. 100°. Danach ist die Verseifung, die bedeutend schwerer als die des Indenoxalesters zu Indenoxalsäure vor sich geht, sicher beendet. Die Färbung ändert sich während des Prozesses nicht. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt die Säure als orangerotes Pulver. Ausbeute fast quantitativ. In Alkohol ist sie leicht, in Chloroform, Eisessig, Essigäther schwerer löslich, sehr schwer in Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin. Umkrystallisiert aus verdünntem (50 proz.) Alkohol oder 30 proz. Essigsäure, woraus sie langsam in kleinen orangeroten Nadeln krystallisiert. Sie schmilzt gegen 200° unter Zersetzung.

0,1836 g Subst.: 0,4249 g CO_2, 0,0719 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_5$:	Gefunden:
C 63,41 %	63,12 %
H 4,07 %	4,35 %

Mit Eisenchlorid gibt sie in alkoholischer Lösung eine braune Färbung, die mit viel Eisenchlorid und Wasser in Grün übergeht.

Indenessigsäuremethylester-oxyessigsäuremethylester.



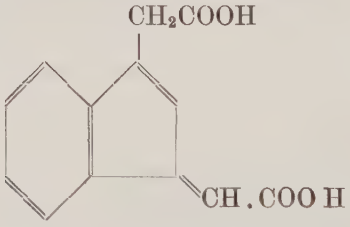
5 g analysenreinen Indenessigsäuremethylester-oxalsäuremethylesters werden in Äther gelöst und mit 30 g amalgamiertem Aluminium reduziert. Nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit farblos und nach Abdampfen des Äthers erhält man den Oxyester als ein sehr zähflüssiges, gelbes Öl. Dieses wurde im Vakuum mit Kapillare einige Zeit auf 130° erhitzt und dann direkt im Schiffchen verbrannt.

0,1714 g Subst.: 0,4085 g CO_2, 0,0928 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_5$:	Gefunden:
C 65,22 %	65,00 %
H 5,80 %	6,02 %

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Oxyester keine Farbreaktion, mit alkoholischem Kali eine violettrote Färbung.

Benzofulvencarbonessigsäure.



5 g Indenessigsäureester-oxyessigsäureester werden in wenig Methylalkohol gelöst und mit 20 ccm 25 proz. methylalkoholischem oder wässerigem Kali versetzt. Unter Erwärmen und Ausscheidung des Kalisalzes färbt sich das Reaktionsgemisch violettrot. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird in Wasser gelöst und unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Benzofulvencarbonessigsäure fällt in gelben, etwas öligen Flocken. Ein Überschufs von Schwefelsäure ist zu vermeiden, da sonst alles ölig wird. Da die Säure in Wasser ziemlich löslich ist, empfiehlt es sich, nicht zu stark zu verdünnen und die wässerige Lösung auszuäthern.

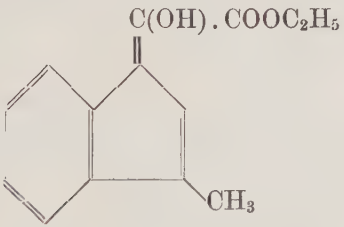
Ausbeute 3—3,5 g sehr unreiner Säure. In Alkohol, Eisessig, Aceton ist sie leicht löslich, schwerer in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol und Wasser, unlöslich in Ligroin. Am besten krystallisiert sie aus Toluol und Methylalkohol nach Abdampfen des letzteren bis zur beginnenden Trübung: Kleine, weifsgelbe Nadeln. Beim Erhitzen schrumpft sie unter Dunkelfärbung zusammen und schmilzt unter Zersetzung gegen 240—250°.

0,1149 g Subst.: 0,2845 g CO_2, 0,0464 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C 67,83 %	67,53 %
H 4,35 %	4,49 %

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Benzofulvencarbonessigsäure keine Färbung. Mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung ist sie wie die Benzofulvencarbonsäure reduzierbar. Nach Entfärbung der braunen Lösung und Abfiltrieren des Zinkstaubes fällt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine weifse, stark verschmierende Säure, wahrscheinlich die Indendiëssigsäure.

Methylindenoxalsäureäthylester.



5 g Methylinden und 5,6 g Oxalsäureäthylester werden zu einer Lösung von 0,9 g Natrium in 18 ccm Alkohol gefügt. Das Gemisch färbt sich unter schwachem Erwärmen rotbraun. Nach halbstündigem Stehen wird mit Eiswasser verdünnt und der Ester durch Eingiefsen in verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Orangeroter, krystallinischer Niederschlag, im Aussehen den Indenoxalestern gleichend. Ausbeute nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum: 7,8 g, entsprechend fast 90 % der Theorie.

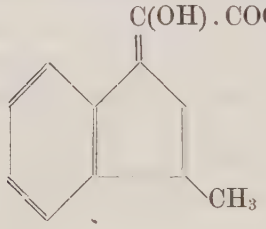
Umkrystallisiert aus Ligroin: Orangerote Nadeln. Smp. nicht konstant: 92—94°.

I. 0,1816 g Subst.: 0,4882 g CO_2, 0,0998 g H_2O.
II. 0,1865 g „ 0,5002 g CO_2, 0,1003 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C 73,04 %	I. 73,32 %
H 6,09 %	6,11 %
	II. 73,15 %
	5,98 %

Der Methylindenoxalsäureäthylester ist unbeständig wie die Indenoxalester und verharzt bei längerem Stehen an der Luft. Mit Diazobenzolsulfosäure kuppelt er wie jene in alkalischer und saurer Lösung.

Methylindenoxalsäuremethylester.



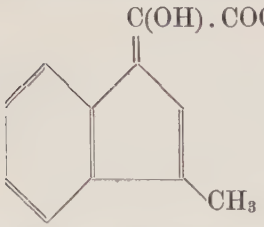
0,9 g Natrium werden in ca. 11 ccm Methylalkohol gelöst und 5 g Methylinden und 4,6 g Oxalsäuremethylester hinzugegeben. Das Kondensationsgemisch färbt sich gelbrot und bildet einen dicken Brei, der andauernd geschüttelt werden mufs, um den Oxalester einigermafsen in Lösung zu bringen. Nach einer halben Stunde wird mit Eiswasser versetzt und in verdünnte Schwefelsäure gegossen. Orangegelbe, ölige Flocken, die nach längerem Stehen gröfstenteils fest werden. Ausbeute schlecht. In Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich. Umkrystallisiert aus Methylalkohol: Schöne, orangefarbene, harte Nadeln, die im Aussehen stark an Kaliumbichromat erinnern. Schmp. 135—136° konstant.

0,1774 g Subst.: 0,4681 g CO_2, 0,0903 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C 72,22 %	71,97 %
H 5,56 %	5,66 %

Der Ester ist weit beständiger als die übrigen Inden- bezw. Methylinden-oxalester. Beim Aufbewahren an der Luft blieben sein Aussehen und Schmelzpunkt ziemlich lange unverändert. Mit Diazobenzolsulfosäure kuppelt er wie die anderen, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt er eine schnell vorübergehende, kaum charakteristische Braunfärbung.

Methylindenoxalsäure.

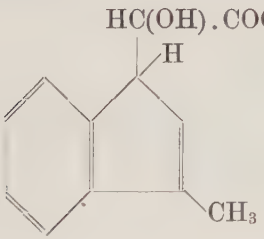


5 g gepulverter Methylindenoxalester werden in 250 ccm 2proz. Natronlauge kalt gelöst. Die rote Lösung färbt sich allmählich etwas heller. Nach einstündigem Stehen wird unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Methylindenoxalsäure als orangegelbes Pulver ausfällt. Ausbeute fast theoretisch. Umkrystallisiert aus verdünnter Essigsäure: feine verfilzte Nädelchen. Einen Schmelzpunkt hat die Säure nicht. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkel und zersetzt sich gegen 200° unter Gasentwicklung. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt sie eine tief rotbraune Färbung, die mit viel Eisenchlorid grün wird, auf Wasserzusatz verschwindet.

0,1830 g Subst.: 0,4795 g CO_2, 0,0845 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$:	Gefunden:
C 71,29 %	71,46 %
H 4,95 %	5,13 %

Methylinden-oxyessigsäuremethylester.



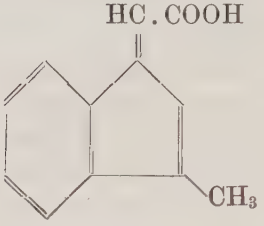
5 g analysenreiner Methylindenoxalsäuremethylester werden in Äther gelöst und mit 30 g amalgamiertem Aluminium reduziert. Nach 12 stündigem Stehen ist die Reduktion beendet. Die farblose Ätherlösung wird abfiltriert, der Äther verdampft und der schwach gelbe dickflüssige Rückstand einige Zeit im Ölbad auf 130° erhitzt, wonach direkt im Schiffchen verbrannt wurde.

0,1855 g Subst.: 0,4868 g CO_2, 0,1087 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C 71,56 %	71,57 %
H 6,42 %	6,51 %

Mit alkoholischem Kali gibt der Ester eine kirschrote Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit schön roter Farbe und grüner Fluoreszenz.

Methylbenzofulvencarbonsäure.



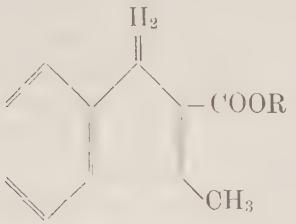
5 g Methylindenoxyessigsäureester werden mit 20 ccm 25 proz. methylalkoholischem Kali versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich unter Erwärmen intensiv kirschrot. Es wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, das ausgeschiedene Salz mit Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure die Methylbenzofulvencarbonsäure in schönen hellgelben Flocken gefällt. Die Reaktion verläuft hier bedeutend glatter als die analoge beim Indenoxyessigsäureester. Auch ist die erhaltene Säure viel reiner. Ausbeute 4—4,5 g. Umkrystallisiert aus Benzol, woraus in schönen, hell orangefarbenen Nadeln. Einen Schmelzpunkt hat die Säure nicht, sie färbt sich beim Erhitzen dunkel und zersetzt sich über 200°.

I. 0,2178 g Subst.: 0,6161 g CO_2, 0,1060 g H_2O.
II. 0,1495 g „ 0,4242 g CO_2, 0,0741 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C 77,42 %	I. 77,15 %
H 5,38 %	5,41 %
	II. 77,39 %
	5,51 %

Die ammoniakalische Lösung der Methylbenzofulvencarbonsäure wird durch Zinkstaub entfärbt. Beim Ansäuern des Filtrats fällt eine weifse, leicht verschmierende Säure, wahrscheinlich die Methylindenessigsäure.

Methylinden-β-carbonsäureester.



Der von Roser[1]) nicht näher beschriebene Äthylester der bei der synthetischen Darstellung von Methylinden erhaltenen Methylinden-β-Carbonsäure wurde durch Esterifizierung der Säure nach der Fischer'schen Methode dargestellt. Es ist etwa 10stündiges Kochen mit alkoholischer Salzsäure nötig. Ausbeute ca. 90 % der Theorie. Der Äthylester wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert: Weifse Nadeln vom Schmp.: 38°.

0,1809 g Subst.: 0,5114 g CO_2, 0,1126 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C 77,23 %	77,10 %
H 6,93 %	6,92 %

Der in gleicher Weise dargestellte Methylester krystallisiert aus Methylalkohol: Schmp. 78°.

0,1494 g Subst.: 0,4182 g CO_2, 0,0874 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C 76,60 %	76,34 %
H 6,38 %	6,50 %

Die Methylindencarbonsäureester sind nicht mit Oxalester kondensierbar, wenigstens nicht in alkoholischer Lösung mit Alkoholat. Das Kondensationsgemisch färbt sich allerdings gelb, aber der durch Fällen der alkalischen Lösung mit Säure erhaltene Körper ist nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit dem Ausgangsprodukt.

Kondensation von Inden mit Benzoylameisensäureester.

Mit Benzoylameisensäureester reagiert Inden bei Gegenwart von Äthylat unter starker Erwärmung und rotbrauner Färbung. Nach kurzem Stehen wurde in Eiswasser gegossen, die Verunreinigungen

1) Ann. 247, 159.

ausgeäthert, die alkalische Lösung durchlüftet und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es schieden sich gelbe Öltropfen ab, die nach längerem Stehen in Kältemischung erstarren und dann fest bleiben.

Die Ausbeute ist schlecht. Umkrystallisiert wurde der Körper aus verdünntem Alkohol: kleine, weifsgelbe Nadeln, die keinen Schmelzpunkt haben, sondern sich beim Erhitzen dunkel färben und gegen 190—195° zersetzen.

Die Analyse ergab ein von der erwarteten Formel wesentlich abweichendes Resultat.

Lebenslauf.

Ich, Max Theodor Rüdiger, wurde am 26. November 1875 als Sohn des Fabrikbesitzers Clemens Rüdiger zu Forst in der Lausitz geboren. Ich besuchte das dortige Realprogymnasium bis Obersecunda und, nach einer einjährigen Unterbrechung durch geschäftliche Tätigkeit, das Realgymnasium zu Guben, das ich im Herbst 1894 absolvierte. Im folgenden Wintersemester bezog ich die technische Hochschule zu München und lag an ihr drei Semester technischen und naturwissenschaftlichen, dann ein Semester an der Universität München geologischen Studien ob. 1896—1897 genügte ich meiner einjährigen Dienstpflicht beim 3. Feldartillerieregiment in München und begab mich nach deren Ableistung nach Genf, wo ich mich im Laboratorium von Herrn Professor Gräbe ausschliefslich mit Chemie beschäftigte. Nach einjährigem Aufenthalt daselbst kehrte ich wieder nach München zurück und war dort im chemischen Laboratorium des Staates bis Ostern 1902 tätig, während welcher Zeit ich die Verbandsexamina bestand und unter Leitung von Herrn Professor Thiele eine Promotionsarbeit über „Kondensationsprodukte des Indens mit Oxalester“ ausführte. Seit Ostern bin ich Privatassistent von Herrn Professor J. W. Brühl in Heidelberg.